

TAIGASUTOKASEI OJUSURU NETSUSETSUHAKUSEISEKISOFUIRUMU

Publication number: JP51024682

Publication date: 1976-02-28

Inventor: FURUKAWA KAORU; TSUKAMOTO CHIAKI; NAGAI HIROSHI; YODA KENTARO; FUJII YOSHIO

Applicant: TOYO BOSEKI

Classification:

- International: A23L3/00; B32B27/32; B32B 27/34; B65D65/40; A23L3/00; B32B27/32; B32B 27/34; B65D65/40; (IPC1-7): B32B27/32; B32B27/34

- European:

Application number: JP19740097295 19740824

Priority number(s): JP19740097295 19740824

[Report a data error here](#)

Abstract not available for JP51024682

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

2 Claim

A heat-adhesive polyamide film laminate having an oxygen permeation rate of not more than $50 \text{ cc/m}^2 \cdot 24 \text{ hrs} \cdot \text{atm}$, comprising

an unstretched or stretched film comprised of block polyetheramide obtained by copolymerizing a polyamide-forming component comprising m-xylenediamine, or mixed xylylenediamine of m-xylylenediamine and p-xylylenediamine as a main diamine component and C6-12 aliphatic dicarboxylic acid as a main dicarboxylic acid component, with polyether having a molecular weight of 2,000 - 20,000 and at least one terminal amino group or terminal carboxyl group, such that said polyether will be 0.2 - 10 wt% of the obtained polymer, and

a layer comprised of a polyolefin resin having a melting point lower by not less than 50°C than that of acid polyamide, which is laminated on at least one surface of the film.



(2,000円)

特 許

願(2)



昭和49年8月24日

特許庁長官 斎藤 英 雄 殿

1. 発明の名称
耐ガス透過性を有する熱接着性積層フィルム

2. 発明者
住 所 滋賀県大津市本郷田町1300番地の1

氏 名 古 川 薫 (ほか4名)

3. 特許出願人
郵便番号 540-0001
住 所 大阪市北区堂島浜通2丁目8番地
名 称 (316) 東洋紡績株式会社
代表者 大 谷 一 二

4. 添付書類の目録

(1) 明 細 書 1 通
(2) 図 面 1 通
(3) 願 書 副 本

明 細 書

1. 発明の名称

耐ガス透過性を有する熱接着性積層フィルム

2. 特許請求の範囲

メタキシリレンジアミン、またはメタキシリレンジアミンおよびパラキシリレンジアミンとの混合キシリレンジアミンを主たるジアミン成分とし、炭素数6~12の脂肪族ジカルボン酸を主たるジカルボン酸成分とするポリアミド形成成分と少なくとも1つの末端アミノ基又は末端カルボキシル基を有する分子量2,000~20,000のポリエーテルを、上記ポリエーテルが得られる重合体の0.2~1.0重量%となる様に共重合したブロックポリエーテルアミドからなる無延伸又は延伸フィルムに、該ポリアミドの融点より50℃以上低い温度の融点を有するポリオレフィン系樹脂を少なくとも片面に積層してなり、酸素透過度が50

①9 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 51-24682

④3公開日 昭51.(1976)2.28

②特願昭 49-97295

②出願日 昭49.(1974)8.24

審査請求 未請求 (全7頁)

庁内整理番号

6681 37

⑤2日本分類

2508A11

⑤1 Int.Cl²

B32B 27/32

B32B 27/34

$\alpha/\delta \cdot 24 \text{ hrs} \cdot \text{atm}$ 以下である熱接着性積層ポリアミドフィルム。

3. 発明の詳細な説明

本発明は耐屈折疲労性、低温耐衝撃性、ならびにガス遮断性・水蒸気遮断性の優れ、かつ熱接着性を有する積層フィルムに関する。従来キシリレンジアミンと脂肪族ジカルボン酸を構成成分とするポリアミドからなるフィルムは優れた破断強度、破断強度、降伏強度および耐熱性、耐溶剤性ならびに透明性を有し、特に極めて優れたガス遮断性を有するが耐屈折疲労性が低い欠点があつた。上記ポリアミドにポリエーテルブロックの導入により上記長所を損うことなく耐屈折疲労および低温耐衝撃性を向上する事を知見した。しかしながら、該ポリアミドフィルムの融点が通常170℃より高い為、また延伸フィルムの場合高温加熱により収縮を起す傾向を有するため、フィルムを熱接着することが困難であり、たとえ熱接着を行うことが出来る場合でも収縮

なく広い巾の熱接着を得ることが出来ず、また充分な接着強度を得ることが難かしい。この様な短所は上記ポリアミドフィルムが優れた特徴を有するにもかかわらず包装材料としての用途を著しく制限するものである。本発明はキシリレンジアミン含有ポリアミドフィルムの長所を失わずに更に湿度遮断性と熱接着性が付与されたフィルムを提供するものである。すなわち本発明はメタキシリレンジアミン、またはメタキシリレンジアミンおよびパラキシリレンジアミン成分とし、炭素数6~12の脂肪族ジカルボン酸を主たるジカルボン酸成分とするポリアミド形成成分と少なくとも1つの末端アミノ基又は末端カルボキシル基を有する分子量2,000~20,000のポリエーテルを、上記ポリエーテルが得られる重合体の0.2~10重量%となる様に共重合したブロックポリエーテルアミドからなる無延伸又は延伸フィルムに、該ポリアミドの融点より50℃以上低い温度の融点を有するポリオ

レフィン系樹脂を少なくとも片面に積層してなり、酸素透過度が50cc/g、24hrs、atm以下である熱接着性積層ポリアミドフィルム。本発明において用いられるメタキシリレンジアミン、またはメタキシリレンジアミンおよびパラキシリレンジアミンとの混合キシリレンジアミンを主たるジアミン成分とし、炭素数6~12の脂肪族ジカルボン酸を主たるジカルボン酸成分とするポリアミドは



および/または



で表わされる繰返し単位を重合体分子鎖中に50モル%以上好ましくは70モル%以上含有するポリアミドである。

これらのポリアミドの例としてはポリメタキシリレンジアミド、ポリメタキシリレン

ビメラミド、ポリメタキシリレンスベラミド、ポリメタキシリレンアゼラミド、ポリメタキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレンノナミド、ポリメタキシリレンジカナミド、ポリパラキシリレンアゼラミド、ポリパラキシリレンセバカミド、ポリパラキシリレンノナミド、ポリパラキシリレンジカナミド、などの単独重合体およびポリメタキシリレン/パラキシリレンジアミド、ポリメタキシリレン/パラキシリレンビメラミド、ポリメタキシリレン/パラキシリレンスベラミド、ポリメタキシリレン/パラキシリレンアゼラミド、ポリメタキシリレン/パラキシリレンセバカミド、ポリメタキシリレン/パラキシリレンノナミド、ポリメタキシリレン/パラキシリレンジカナミドなどの共重合体、または上記単独もしくは共重合体成分を50モル%以上、好ましくは70モル%以上と他のポリアミド構成成分との共重合体がある。他のポリアミド構成成分としては、例えばヘキサメチレン

ジアミン、2,2,4-トリメチルヘキサメチレンジアミンの様な脂肪族ジアミン、ピペラジンビスプロピルアミン、ネオペンチルグリコールビスプロピルアミンの様な異節環または異原子含有ジアミン、パラビス(ε-アミノエチル)ベンゼンの様な芳香族ジアミンなどのジアミンと、炭素数6~12のα,ω-脂肪族ジカルボン酸、あるいはテレフタル酸、イソフタル酸などの芳香族ジカルボン酸などとの当量成分、またはε-カプロラクタム、γ-ラクタム、ε-アミノカプロン酸、パラアミノメチル安息香酸の如きω-アミノカルボン酸などを示すことができる。なおメタキシリレンジアミンとパラキシリレンジアミンが構成成分中に存在するときは、全キシリレンジアミン中でメタキシリレンジアミンの量が70モル%以上であるのが重合体の着色、熔融成形性などの点から有用である。

本発明で用いるポリアミド中に結合分散している分子量が2,000~20,000のポリエーテル

点より低い温度で効果的に行われる。延伸倍率は1方向に2倍以上、好ましくは3倍以上である。延伸の方式は周速の異なるロール間で縦方向に延伸、次いでクリップで把持して更に高温で横方向に逐次2軸延伸するか、または縦横両方向に同時に2軸延伸するか、或いはインフレーション法などの方式が使用される。

この様にして得られた2軸延伸フィルムは熱的寸法安定性を更に付与するため必要によりこのフィルムを前記延伸温度の高い方の温度より50以上高くフィルム材料の融点よりは低い温度で5分間以下好ましくは15~60秒間熱処理する。この熱処理中フィルムは緊張状態又は一定量の弛緩を与えた状態、或は両者を組合わせた状態の何れかに保持される。この処理によつてフィルムは結晶化度が増加し、延伸過程で生じたフィルムの歪が除去され、フィルムの機械的物性、寸法安定性が良好となる。

塩化ビニリデン共重合体、エチレン・アクリル酸共重合体金属塩などがある。

ポリオレフィン系樹脂をキシリレンジアミン又はシクロヘキサンスビスメチルアミンポリアミドフィルムに積層するには、ポリアミドフィルムにポリオレフィン系重合体を溶解押出して積層するエクストルージョン・ラミネーションによる方法と、ポリアミドフィルムかポリオレフィン系重合体フィルムのどちらか一方に接着剤を塗布乾燥後他のフィルムを貼り合わせるドライラミネーションによる方法が挙げられる。エクストルージョン・ラミネーションによる方法ではキシリレンジアミン又はシクロヘキサンスビスメチルアミンポリアミドフィルムに直接ポリオレフィン系重合体を押出して積層する方法か、又は必要に応じて公知のアンカーコート剤を塗布し、乾燥後ポリオレフィン系重合体を押出し積層する方法がとられる。アンカーコート剤としては有機チタン化合物、ポリアルキレンイミン、

本発明のフィルム中においてブロック共重合されたポリエーテルは均一にフィルム中に分散しているが、10μ以下の粒子径の島状にポリアミド中に凝集分散していることが好ましい。

本発明で用いる積層用ポリオレフィン系樹脂としてはエチレンプロピレン、ブチレン、イソブチレン、ペンテン、イソペンテン等のα-オレフィンの単独重合体又はこれらを主成分とする他のビニール化合物との共重合体がある。これらのポリオレフィン系重合体の具体的な例としては低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、アタクチックポリプロピレン、シンジオタクチックポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリペンテン、エチレン・プロピレン共重合体、エチレン・ブチレン共重合体、プロピレン・ブチレン共重合体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン・メチルメタアクリレート共重合体、エチレン・アクリルニトリル共重合体、塩化ビニル・

イソシアネート系接着剤、アクリル系接着剤、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリ塩化ビニル樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂等の公知のものが使用出来る。エクストルージョン・ラミネーションの場合、ポリオレフィン系重合体の中でも特にポリエチレンがコストおよび作業適性、熱接着性から好ましい。しかし、ポリエチレンを用いた時の一つの欠点は透明性が若干劣ることであり、従つて本発明にかかる積層フィルムも透明性も若干低くなる。特に透明性の大きい積層フィルムを得るためには本発明で用いるポリアミドフィルムとアタクチックポリプロピレンフィルムもしくはエチレン・アクリル酸共重合体金属塩とのドライラミネーションによるものが良い。ドライラミネーションによると、比較的小ロットの多種類の積層フィルムを得るのに都合が良い。

本発明の積層フィルムはすぐれたガス遮断性、水蒸気遮断性と高い熱接着性を有する。即ち本発明の積層フィルムとして、例えば分

子量 3,000 ~ 8,000 のビス (アミノプロピル) ポリエチレンオキシドを 1 ~ 5 % を含むポリメタキシリレンアジペミドよりの厚さ 15 μ の延伸フィルムと厚さ 50 μ のポリエチレンフィルムとの積層フィルムでは 20 cc/m²・24hrs、atm 以下の酸素透過度と、5 g/m²・24hrs、以下の透湿度を有しており、これは従来知られているプラスチックフィルム積層物として最低の値である。また本発明の積層フィルムは 120℃ 程度の比較的低温から熱接着出来、かつ通常 500 ~ 1,000 g/cm² の高い剝離強度を得ることができる。厚さはポリアミドフィルム 5 ~ 50 μ、ポリオレフィン重合体層 10 ~ 50 μ が用いられる。

更に本発明の積層フィルムは耐折強度 1 g 以上、優れた耐屈折疲労性と 40 kg/25 μ 以上の抜針の破断強度、10 kg/cm (25 μ 換算) という高い衝撃強度と耐摩性を有し、フレキシブル包装材料、特に酸化腐敗、変色し易い食品、水物食品ならびに保香性包装用袋

として極めて好適の特性を具えている。例えば本発明フィルム/ポリエチレン二層フィルム又はポリエチレンテレフタレートフィルム/本発明フィルム/ポリエチレン三層フィルムにより、即席めん或は加工肉用のたれやソース包装として酸化劣敗、変色の防止に好適である。また味噌のほかにたくあん、かぶら、すくきなどの漬物の変色防止および支那筍の変色防止に最も効果的な包装材料である。更にグリーンピース、煮豆の保存或は梅干、しょうが、らっきょう、にんにく、玉ねぎ、その他個煮類などの加工品又は生物の保管、保湿に有用である。またスライスハム、スライスソーセージ、ウイナーソーセージ、ベーコン、ハンバーグ、かまぼこ、ちくわ、さつま揚げ、フライ類、ギョーザ、シューマイ、串かつ、焼鳥、プロイラー、カレー、蒲焼等の調理済み食品の真空包装によるパックには特に有用である。その他にも鮎、あさり、あわび、かに、えび、鮎、マス、いか、たこ、鯛、か

訂正

れいなど水産物の生鮮食品又は加工食品の保存や牛肉、豚肉、マトン、七面鳥等生畜産物の真空包装によるブリパックにも酸化防止に有効に利用出来る。

以下、実施例を挙げて本発明を説明する。なお実施例中の測定項目は下記の方法で測定した。

(1) 相対粘度

ポリアミド 1 g をメタクレゾール 100 ml に溶解し、温度 25℃ でオストワルド粘度計により測定した。

(2) 熱シール強度 JIS-Z-1526 に準じ

積層フィルムのポリオレフィン面同志を熱プレス接着後、巾 15 mm の試料を切り、テンシロンで T 型剝離した時の剝離強度を測定し平均値で示した。(kg/15 mm)

(3) 剝離強度

ポリアミドとポリオレフィンの積層フィルムを 20 mm の巾で切り試料とし、このラミネート層の間を 180° 剝離角度でテンシ

ロンで 300 mm/min のスピードで剝離強度を測定し平均値で示した。

(4) 硬 度

東洋精機社製ヘイズテスター SF-II 型を使用し JIS-K6714 に準じ次式により算出した。

$$H-XH = \frac{T_1 - T_2 (T_3/T_1)}{T_3} \times 100 \quad \%$$

T₁: 入射光線

T₂: 全光線透過量

T₃: 装置による散乱光量

T₄: 装置とサンプルによる散乱光量

(5) 酸素透過度

理化精機工業社製二連式ガス透過率測定器を用い ASTM-D-1434-58 に準じた方法で 30℃ で圧変化により測定した。

(6) 透 湿 度

JIS-Z-0208 に準じ 40℃、90% 湿度でのカップ法による重量増加で測定した (g/m²・24 Hr)。

(7) カロチノイド

試料 1~2g を採取し乳鉢中ですりつぶした後、これにメタノール 5cc を加え、50g ガラスフィルター上に移し吸引濾過し、更にメタノールを加えて洗滌後、ベンゾールで充分抽出する。この濾液を蒸発した後ベンゾール相を分離し、100cc メスフラスコに移して希釈し、この液の 4.87ml における吸光度測定により、予め求めておいたリコビンの検量線から換算して全カロチノイドとして求めた。

実施例 1

パラキシリレンジアミン 1% 含有メタキシリレンジアミンとアジピン酸とのナイロン塩と分子量 8300 のビス(アミノプロピル)ポリ(エチレンオキシド)のアジピン酸とのナイロン塩 99 = 1 wt 比混合物より重合して得た融点 239℃、相対粘度 2.37 の乾燥チップを 270℃ で溶融し、Tダイスより冷却ロール上に押出し厚さ約 210μ の厚膜を

得た。この未延伸フィルムを 270℃ に加熱したロールで縦方向に 3.86 倍延伸し、続いて 110℃ のテンター内で横方向に 4.35 倍延伸した後、200℃ で 15 秒間熱固定して厚さ 12μ のフィルムを得た。この 2 軸延伸フィルムに各種アンカーコート剤(濃度 4%) をミラーロール法で塗布し、伊長 2m の乾燥機で 110℃ の熱風で乾燥し、更に該塗布面にポリエチレン(三井ポリケミカル社製“ベトロセン 206”)を温度 350℃ で溶融押出して 40μ の厚さに 60 m/min の速度で積層した。該積層フィルムを 180℃ × 2 m/min × 1 秒の接着条件で熱接着し剝離強度の測定を行なった。結果を第 1 表に示す。

第 1 表

アンカーコート剤	剝離力 g/20mm	熱シール強度 kg/15mm	
		未処理	沸水処理
ニップラン 8008/コウキートル (日本ポリウレタン)	剝離不価	3.6	3.4
B8L2806/B182818 (東洋インキ)	"	3.4	3.2
MF8628A/XN40 (大日本インキ)	"	3.6	3.5
XN-188 (")	"	3.3	3.2
なし	160	5.0	1.8

表中沸水処理は沸水中 30 分処理後の接着力である。表 1 よりアンカーコート剤なしではポリアミドフィルムとポリエチレンフィルムの接着強度が低く、また熱シール接着力の沸水処理での低下率も大であり、此の様な市販アンカーコート剤の利点が明らかである。

このポリエチレン積層キシリレン系ポリアミドフィルムは自動製袋機を用いて熱板の温度を 220~230℃ にセツトして毎分 60 個の速度で製袋し十分な強度をもつた袋を造ることが出来た。

実施例 2

実施例 1 と同様に数平均分子量 4000 のビス(アミノプロピル)ポリ(エチレンオキシド)を 2.5 wt%、5.0 wt% または 10 wt% 含有するメタキシリレンジアジペミド・相対粘度が夫々 2.24、2.27 および 2.31 のものを別々に 265℃ で溶融し Tダイスより押出し未延伸フィルムを得た。これを 265℃ に加熱したロールで縦方向に 3.95 倍延伸し、続

いて 110℃ のテンター内で横方向に 4.4 倍延伸した後 200℃ で 30 秒間熱固定して厚さ 15μ のフィルムを得た。この 2 軸延伸したフィルムに A1180(東洋インキ)の 15% 希釈溶液をグラビヤロール(175 番線 × 30μ)で塗布し、2m の乾燥機を 30 m/min の速度で通し、次いで厚さ 25μ の未延伸ポリプロピレンフィルムをニップ温度 60℃、ニップ圧 8 m/min でドライラミネートして夫々積層フィルムを製造した。

これらのフィルムの夫々の未延伸ポリプロピレンフィルム面同志を 180℃、1 m/min で 1 秒間熱プレスしたもの、熱シール強度と 2 層間の剝離強度を測定した。

次にこれらの積層フィルムより巾 14cm、深さ 20cm の袋とし、中にエビの天ぷら約 120g を詰め空気を抜いてインパルスシールした試料各 30 個づつを 30℃ および -30℃ で 100cm の高さより落下試験を繰返し 5 個の試料が破袋するまでの回数を測定した。これ

らの結果を第2表に示す。

第2表

PEO成分(wt%)	耐熱強度 (g/20mm)	熱シール強度(N/cm)		落下テスト(回)	
		未処理	排水処理	50℃	-30℃
2.5	耐熱不能	1.8	1.7	16	10
5.0	"	1.7	1.6	25	17
10.0	"	1.6	1.4	32	22
0(フッ素)	"	1.7	1.6	4	1

表よりポリエーテル成分の共重合により充
填後の耐衝撃性および耐寒性向上の著しい効
果が明らかである。

実施例 3

- (A) 実施例2のPEO成分2.5%を含むメタキ
シリレンアジバミドフィルム(15μ)
/ポリエチレン(80μ)積層フィルム。
(B) PVDOを厚さ約3μコートした2軸延伸
ポリエチレンテレフタレート(15μ)
/ポリエチレン(80μ)積層フィルム。
(C) PVDOを厚さ約3μコートした2軸延伸
ポリプロピレン(80μ)/ポリエチレ
ン(80μ)積層フィルム。

積層フィルム(C)の17cm巾ロールを用い、味
噌の自動包装機械により約180℃で熱シ
ールして名古屋味噌500g入りカセット型製
袋を20個分で行った。得られた製品の耐圧
テストおよび25℃1ヶ月保存後の着色を比
較した。耐圧テストは台秤上に同製袋を3個
積み重ね、上より袋の面積より大きな水平板
を有する圧さく機で押して何れかの袋が破裂
する荷重を読み取る方法によった。結果は次
表に示すとおりで本発明の製袋は耐圧強度お
よび味噌の酸敗に対し極めて優れている事を
示した。

第4表

製 品	耐圧強度(N)	味噌表面着色
A	120	褐色がやや濃くなる
B	100	茶褐色に変色
C	70	"

- (D) 防湿セロファン(23μ)/ポリエチレ
ン(80μ)積層フィルム。

の4種のフィルムから巾14cm、長さ25cm
の袋を製造し、これにトマトジュース400
gを充填して38~38℃室内に90日間貯蔵
してカロチノイド残存量を測定した。結果を
次表に示す。

(A)は小さい酸素透過度とそれに対応して高
いカロチノイド残存率を示している。

第3表

フィルム構成	酸素透過度	透過度	カロチノイド残存率(%)
	(cc/w, 24Hr・ATM)	(g/w・24Hr)	(%)
A	4.0	10.2	98
B	23.0	10.4	81
C	38.1	5.4	75
D	100.0	10.9	37

実施例 4

実施例3の(A)、(B)およびPVDOを厚さ約3
μコートしたセロファン300φ(23μ)
の80μ厚さのポリエチレンスミカセンL211

5 前記以外の発明者

住所 シガケンオオフシホカキタマウ
滋賀県大津市本区田町1300番地の1
氏名 塚 本 千 秋
住所 シガケンオオフシホカキタマウ
滋賀県大津市本区田町1300番地の1
氏名 水 井 博
住所 シガケンオオフシホカキタマウ
滋賀県大津市本区田町1300番地の1
氏名 佐 田 賢 太郎
住所 シガケンオオフシホカキタマウ
滋賀県大津市本区田町1300番地の1
氏名 藤 井 芳 夫